

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **11-292921**(43)Date of publication of application : **26.10.1999**

(51)Int.Cl.

**C08F 6/10****C08J 3/00**(21)Application number : **10-104816**(71)Applicant : **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**(22)Date of filing : **15.04.1998**(72)Inventor : **YOSHIDA MASATOSHI****(54) REMOVAL OF VOLATILE COMPONENT****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove a hardly volatile component formerly not attained by usual techniques.

**SOLUTION:** This method for removing a volatile component from a thermoplastic resin containing the volatile component is performed by introducing a supercritical fluid source from a midway of a deaerator, holding a supercritical state and removing the volatile component under a reduced pressure. Preferably, a twin screw extruder is used as the deaerator and carbon dioxide is used as the supercritical fluid source from the view points of environmental measure and safety. Methanol may also be used as the supercritical fluid source.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292921

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 6/10

C 0 8 F 6/10

C 0 8 J 3/00

C 0 8 J 3/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-104816

(22) 出願日 平成10年(1998)4月15日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 吉田 雅年

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(54) 【発明の名称】 揮発成分の除去方法

(57) 【要約】

【課題】 従来技術では達成できなかった難揮発成分の除去を行うことである。

【解決手段】 揮発成分を含有する樹脂、熱可塑性樹脂等から揮発成分を除去する方法において、脱揮装置の途中から超臨界流体源を導入し、超臨界状態に保持した後減圧除去することを特徴とする。脱揮装置としては二軸押出機が好ましく、超臨界流体源としては、環境対策面、安全面の両面から二酸化炭素が好ましく使用される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 揮発成分を含有する熱可塑性樹脂から揮発成分を除去する脱揮方法において、脱揮装置の途中から超臨界流体源を導入し、超臨界状態に保持した後減圧除去することを特徴とする揮発成分の除去方法。

【請求項2】 脱揮装置が押出機型装置であることを特徴とする請求項1に記載の揮発成分の除去方法。

【請求項3】 超臨界流体源が二酸化炭素であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の揮発成分の除去方法。

【請求項4】 超臨界流体源がメタノールであることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の揮発成分の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱可塑性樹脂から揮発成分を除去する方法、脱揮方法に関するものであり、具体的には超臨界流体源を脱揮装置の途中から導入し、超臨界状態に保持した後減圧除去する揮発成分の除去方法に関するものである。具体的には、熱可塑性樹脂等の樹脂の中から、特に難揮発成分を除去する方法である。

## 【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂の揮発成分を除去する方法としては、押出機にベント部を設け減圧下に揮発成分を連続的に除去する方法が一般的に行われている。予備的に揮発成分の量を減じる目的には、フラッシュタンク方式（減圧されたタンク内に予備加熱された樹脂をフラッシュさせる方法）が採用される。揮発成分が易揮発成分である場合にはフラッシュタンク方式のみの場合も見受けられる。また、フラッシュタンク方式に類似した薄膜蒸発方式では、減圧されたタンク内に樹脂を導入し、タンク壁面に樹脂を擦り付け揮発面を更新しながら連続的に脱揮する。通常、これら脱揮装置により揮発成分を除去した場合でも500～数千ppmの揮発成分が残ることが知られている。

【0003】特開平7-196726には、これら難揮発成分を除去する方法として、易揮発性の水や有機溶剤からなるエントレーナーを導入し、これらと共に難揮発成分を減圧除去する方法が提案されている。また、特開平7-149816には、水、二酸化炭素、窒素などの分離媒質を利用して、それらを臨界圧以下の条件下で分離媒質と混合し、0.5バール以下で減圧脱揮する方法が提案されている。しかしながら、このような方法を用いても被脱揮物である熱可塑性樹脂と、除去したい物質の相溶性が強い場合や、除去物質の沸点が高い場合は、十分にその目的を達成することができなかった。

【0004】一方、超臨界流体は、溶質の溶解性に優れている、反応性に優れている、等の特徴が注目され、近年急速に研究が進んでいる。実用的には、珈琲からのカフェイン除去、ホップの有効成分抽出などに利用されて

いるようである（日本化学会、講演会「トピックス解説講座—超臨界流体—」，1996）。特表平8-506997には、超臨界流体抽出装置及び方法が示されており、特表平8-506523には超臨界流体クロマトグラフィーへの応用が開示されている。

【0005】また、高分子材料への応用としては、ポリマーへの添加物の注入、高分子膜のコンディショニング、発泡体の合成、ゲル・ファイバー・微粒子などの合成に関する分野で研究が行われている（WORKSHOP ON SOLVOTHERMAL & HYDROTHERMAL REACTIONS PROCEEDING, 42-47(1996)）。また、特表平8-503721には、超臨界流体を利用して添加物を混合する塗料材料の製造方法が開示されている。

## 【0006】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特に、従来技術では達成できなかった、難揮発成分を含有する熱可塑性樹脂から、難揮発成分の除去を効率よく行うことである。また、通常の揮発成分の除去にも有効に利用できる方法を提供する。

## 【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】課題解決のため本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、脱揮装置の途中から超臨界流体源を導入し、特に難揮発成分を含有する熱可塑性樹脂と上記超臨界流体源との混合物を、脱揮装置等の中で、超臨界状態に保持した後減圧除去することで、揮発成分が急激に減少することを見出した。特に従来技術では困難であった、微量の揮発成分（難揮発成分）も有効に除去できる方法を見出し本発明を完成するに至った。

【0008】本発明で使用される脱揮装置は、ベント部を設けた一軸押出機及びまたは二軸押出機、予備加熱部分を有するフラッシュタンク、薄膜蒸発装置などの従来公知の脱揮装置を使用することができ、これらを組み合わせて使用することもできる。脱揮装置は特に限定されないが、超臨界状態を保持する目的から押出機や予備加熱部分を有するフラッシュタンクを使用することが好ましい。特に、超臨界流体と被脱揮物の混合性、超臨界状態の保持性から押出機が好ましい。

【0009】本発明で使用される超臨界流体源としては、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、ジフルオロクロロメタン、ジフルオロジクロロメタン、アンモニア、メタノール、ベンゼン、トルエン、水、二酸化炭素などを用いることができ、それらの一種以上を混合して使用することもできる。従来技術（超臨界状態ではない条件下）で使用される水、水蒸気、二酸化炭素、窒素などの分離媒質と比較して、超臨界流体の拡散係数、熱伝導度、溶解性は大きく（日本化学会、講演会「トピックス解説講座—超臨界流体—」，22-27，1996）、そのため難揮発成分が超臨界流体に溶解し易く、ベント部で減圧された際に揮発し易くなったもの

と推察される。

【0010】超臨界流体源として、臨界温度、臨界圧力、反応性、毒性を考慮すると、メタノール・ベンゼン・トルエン・水は臨界条件が厳しく熱可塑性樹脂の劣化が懸念される。実際、超臨界状態での水は、ポリエステル分解に関する研究も多くなされている。また、メタン・エチレン・エタン・プロピレン・プロパンは引火点が低く、取扱いに注意が必要である。この中では特に二酸化炭素及びメタノールが好ましく使用される。特に、常態でガスであり大気中にも存在する二酸化炭素は、安全性、環境問題からも好ましいものである。また、用いられる二酸化炭素の形態としては、液体二酸化炭素である。液体二酸化炭素はポンプや加圧容器等で、容易に入手できるので、好ましい。

【0011】超臨界流体源は脱揮装置の途中から導入し、超臨界状態を保持した後減圧除去される。超臨界流体源は、難揮発成分の除去率を上げるとの観点から超臨界常態で使用する必要がある。例えば、二酸化炭素の場合31℃以上且つ73.8 bar以上、メタノールの場合239.5℃以上且つ80.9 bar以上、水の場合374.2℃以上且つ221.1 bar以上の条件が必要とされる。その機構は定かでないが、特に超臨界流体の溶解性が有効に機能していると推察される。

【0012】超臨界流体源の導入位置は、脱揮効率を考慮して易脱揮成分が除去された後に導入するのが好ましい。臨界状態の温度は高いほど、圧力は大きいほど脱揮効率は上がるが、同時に熱可塑性樹脂の分解や副反応が懸念されるため、300℃以下且つ200 bar以下が好ましく、より好ましくは250℃以下且つ150 bar以下である。超臨界流体源を導入後上記条件で超臨界状態に保持し熱可塑性樹脂と混合する。然る後、減圧して超臨界流体源と共に難揮発成分を除去する。減圧度は0.001 bar~10 bar、好ましくは0.1~1 barである。0.001 bar未満では大量の揮発成分を除去することが困難であり、10 barを超えると高沸点の難揮発成分の除去効率が低下する。

【0013】なお本発明で利用できる被脱揮物である熱可塑性樹脂は特に制限なく、種々の樹脂に適應できる技術である。つまり、一般的に熱可塑性樹脂と表される物や、熱で可塑化される熱硬化性樹脂原料など、熱で可塑化される樹脂に対して特に制限なく適應できる技術である。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0015】（実施例1）攪拌装置、窒素導入管、滴下ロート、温度計、冷却管を備えた2リットルの四口フラスコにスチレン1000部、アクリル酸ブチル120部、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート

78.4部からなるモノマー混合液の30%を取り、窒素置換を充分に行った後130℃に昇温した。温度上昇が認められ重合の開始が確認されてから20分後、残りのモノマー混合液を5時間かけて連続的に滴下した。この間の重合温度は、還流状態である140~160℃に保持した。滴下終了後さらに3時間重合を継続して、GPCで3ピークを有するポリマーが得られた。それぞれのピーク分子量は、7.2万、0.6万、0.15万であった。

【0016】このようにして得られたポリマーをベント部を有する二軸押出機で減圧脱揮するにおいて、合計5個のベントの第4と第5ベントの間から液体二酸化炭素を液クロポンプを用いて50 kg/cm<sup>2</sup>の圧力でポリマーに対して2 wt%導入した。その際のポリマー温度は190℃であった。ガスクロマトグラフィーから残存モノマーを定量したところ、スチレン10 ppm以下、アクリル酸ブチル30 ppm以下であり検出限界であった。また、ガスクロマトグラフィーからは同定できないメルカプト化合物と思われる臭気は、二酸化炭素を使用しない場合に比較して非常に少ないものであった。

【0017】（実施例2）実施例1で使用したポリマーの製法において、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレートの代わりにガスクロマトグラフィーで検出が可能なドデシルメルカプタンを使用した以外は同様の操作を繰り返して得られたポリマー36 gを100 mlのオートクレーブに仕込、液体二酸化炭素68 gを注入した。その際の温度は-25℃、圧力は53 kg/cm<sup>2</sup>であった。臨界状態にするため徐々に加熱して、41℃、121 kg/cm<sup>2</sup>の臨界状態で50分間保持した。加圧を解除するとメルカプタン臭の強いガスが流出した。180℃に加熱して内容物を溶融させオートクレーブから取り出し、ガスクロマトグラフィーにて残存モノマーを測定したところ、スチレン、アクリル酸ブチル、ドデシルメルカプタンともに検出限界であり、ほとんど無臭であった。

【0018】（比較例1）実施例1において、二酸化炭素を途中から導入しない以外は同様の操作を行ったところ、残存スチレン500 ppm、残存アクリル酸ブチル600 ppmであった。また、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレートに基因すると思われるメルカプタン臭が強く感じられた。

【0019】（比較例2）実施例2において、内温を41℃に保持しながら液体二酸化炭素を加えて、圧力を30 kg/cm<sup>2</sup>に加圧（超臨界状態ではない）する以外は同様の操作を繰り返して、ポリマーを取り出した。同様に残存モノマーを測定したところ、残存スチレン200 ppm、残存アクリル酸ブチル200 ppm、残存ドデシルメルカプタン1250 ppmであり、強い臭気があった。

【0020】

【発明の効果】本発明の難揮発成分の除去方法は、熱可塑性樹脂と超臨界流体源を、超臨界状態に保持した後減圧除去することにより達成される。臨界点を超えて超臨界流体になると、飛躍的に媒質の溶解性が向上する超臨界条件下での超臨界流体の特性を利用している。本発明

の揮発成分や従来は困難であった、難揮発成分の除去することにより、例えば、樹脂使用時の不快感につながる臭気成分を効率的に除去することができる。本発明で使用する臨界流体源としては、液体二酸化炭素が利用しやすく好ましい。